

(**fertilizer** contg.)

7723-14-0P

(**fertilizers**, phosphorus-trace element, manuf. of)

L34 ANSWER 6 OF 8 HCA COPYRIGHT 2009 ACS on STN
 84:88676 Original Reference No. 84:14500h,14501a Solid, clear,
 water-soluble complete **fertilizer** mixture. (Krems
 Chemie-G.m.b.H., Austria). Austrian AT 326160 **19751125**, 4
 pp. (German). CODEN: AUXXAK. APPLICATION: AT 1973-8669 19731011.
 AB Complete trace element-contg. **fertilizers** were prepd. by
 hot dissoln. of heavy metal compds. (oxides, hydroxides, or salts)
 in **H3PO4**, neutralization of the acid with **Na2CO3**
 , evapn. and transformation of the residue into a clear alkali-heavy
 metal polyphosphate, which, after cooling, had a pH 0.2-8.8 (in 1%
 soln.); the fused melt was ground and mixed with N-P-K and/or the
fertilizer salts, vitamins, growth regulators, and nonmetal
 trace elements. The heavy metal content of the alkali-heavy metal
 polyphosphate was 0.1-9 wt.% calcd. on the metal oxide basis. Thus,
 a mixt. of Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, etc. (5 g as oxides, carbonates,
 or other salts) is dissolved by heating in 376 g 75% **H3PO4**
 , 100 ml H2O is added, and the soln. is neutralized with 148 g
Na2CO3. After preliminary evapn., the green-blue soln. is
 transferred into a Pt dish and further evapd. at increased temp.;
 the evapn. during the last hr is carried out at 800°. The
 melt is spread over a cooled steel plate. The solidified melt is
 green, glasslike, and clear. The fused mass is fine-ground and
 mixed with polyphosphates, **NH4H2PO4**, and N- and K-contg. compds. in
 required ratios. A 40% soln. of the prepd. mixt. is at the
 beginning clear, but an amorphous ppt. appears in it when the soln.
 is kept for a few days at 5°.
 IT **1313-27-5**, reactions
 (with **phosphoric acid**, in complex
fertilizer manuf.)
 RN 1313-27-5 HCA
 CN Molybdenum oxide (MoO3) (CA INDEX NAME)

○—Mo—○

IC C05G
 CC 19-5 (Fertilizers, Soils, and Plant Nutrition)
 Section cross-reference(s): 49
 ST complex **fertilizer** clear solid manuf; trace element
 phosphate **fertilizer**
 IT **Fertilizers**
 (complex, contg. metal phosphates, manuf. of solid, clear, and



ÖSTERREICHISCHES
PATENTAMT

② Klasse: 16, 012
⑤ Int.Cl.: C 05 G 001/00

⑩ **OE PATENTSCHRIFT** ⑪ **Nr. 326160**

⑦③ **Patentinhaber:** **KREMS CHEMIE GESELLSCHAFT M.B.H. IN KREMS**
(NIEDEROESTERREICH)

⑤④ **Gegenstand:** **FESTE, KLAR WASSERLÖSLICHE**
VOLLÜNGEMITTELMISCHUNGEN

⑥① **Zusatz zu Patent Nr.**

⑥② **Ausscheidung aus:**

②②① **Angemeldet am:** **11. OKTOBER 1973, 8669/73**

②③ **Ausstellungspriorität:**

⑤③⑤③③① **Unionspriorität:**

④② **Beginn der Patentdauer:** **15. FEBRUAR 1975**

Längste mögliche Dauer:

④⑤ **Ausgegeben am:** **25. NOVEMBER 1975**

⑦② **Erfinder:**

⑥⑧ **Abhängigkeit:**

⑤⑤ **Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:**
OE-PS279655

Die Erfindung bezieht sich auf feste, vollständig und klar wasserlösliche Volldüngemittelmischungen, die Stickstoff, Phosphor und Kalium im gewünschten Verhältnis sowie alle notwendigen Spurenelemente, gegebenenfalls auch Vitamine und/oder Pflanzenhormone, enthalten.

Solche Düngemittelmischungen wurden bisher nur in Form von flüssigen Konzentraten beschrieben 5 (österreich. Patentschrift Nr. 379655). Diese zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie auch über das Blatt als Dünger wirksam werden.

Lösungen haben jedoch den großen Nachteil, daß sie nur in kleinen Plastikbinden oder in gummierten Tanks transportiert werden können, weil die wässrigen Salzlösungen sehr korrodierend wirken und eiserne 10 Fässer, auch wenn sie innen lackiert sind, binnen kürzester Zeit leck werden. Weiters bedeutet es einen wirtschaftlichen Nachteil, wenn die wässrigen Lösungen, die kaum konzentrierter als 40%ig sein können, über größere Entfernungen transportiert werden müssen, weil der größte Teil der Ware Wasser darstellt. Bei tiefen Temperaturen kommt es in solchen Lösungen überdies zu Kristallabscheidungen, die nur äußerst schwer wieder in Lösung zu bringen sind und sehr leicht zu Konzentrationsänderungen im Düngemittel führen.

Aus diesen Gründen ist der Bedarf nach einer Volldüngemittelmischung erklärlich, die bei gleicher Wasserlöslichkeit und beliebigem NPK-Verhältnis und Spurenelementgehalt pulverförmig, also fest, sein soll. Solche Mischungen wären auch leicht zu verpacken und zu transportieren.

Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung fester Volldüngemittel liegt nun darin, die Spurenelemente in wasserlöslicher Form einzubringen, wobei auch bei Gegenwart von Orthophosphaten und in einem neutralen Medium keine Ausfällungen vorkommen dürfen. Der Zusatz von Schwermetallen in Form von wässrigen 20 Polyphosphatlösungen gemäß dem Vorschlag der österreich. Patentschrift Nr. 177790 stellt keine Lösung des bestehenden Problems dar. Es wäre weiterhin denkbar, die Schwermetalle in Form von gesondert herzustellenden Chelatverbindungen (als sogenannte Komplexe) einzubringen. Solche, an sich artfremde Verbindungen sind jedoch, insbesondere in fester Form, sehr kostspielig. In Untersuchungen über einen Ersatz von Polyphosphaten in Waschmitteln durch Komplexe wurde außerdem festgestellt, daß solche Komplexe 25 durch Mikroorganismen nur nach Adaption abgebaut werden und daß gewisse Schwermetallkomplexe cancerogen wirken können. Polyphosphate können hingegen hydrolysieren und bilden dann mit den Schwermetallen schwerlösliche Orthophosphate, so daß bei Düngungen keine Gefahr der Vergiftung von Grundwasser besteht.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß feste, klar wasserlösliche Volldüngemittelmischungen 30 mit einem Gehalt an Spurenelementen alle vorstehend genannten erwünschten Eigenschaften aufweisen, wenn sie die metallischen Spurenelemente in Form von solchen Alkali-Schwermetall-Polyphosphaten mit einem Kondensationsgrad von 3 bis etwa 10 enthalten, welche Polyphosphate bei Auflösen in Wasser einen pH -Wert von 7,2 bis 10,2, vorzugsweise von 7,8 bis 8,4, aufweisen.

Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Düngemittelmischungen beträgt der 35 Schwermetallgehalt im Polyphosphat 0,1 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, berechnet als Schwermetalloxyd.

Bei den zu den erfindungsgemäßen Düngemittelmischungen führenden Versuchen, möglichst hochkonzentrierte Düngemittel herzustellen, wurde beobachtet, daß hochpolymere, schwermetallhaltige Phosphate in konzentrierten wässrigen Lösungen amorphe Niederschläge geben können, u. zw. besonders leicht in der 40 Kälte. Dieses Verhalten war insofern überraschend, als hochpolymere Phosphate in der Regel eine bessere Wasserlöslichkeit als beispielsweise Pyro- oder Tripolyphosphat besitzen. Bei einem Vergleich der Dünnschichtchromatogramme der hochpolymeren Polyphosphate mit dem pH -Wert einer wässrigen Lösung derselben kann festgestellt werden, daß sich die Kettenlänge umgekehrt proportional zum pH -Wert verhält, d. h. je länger die Kette, desto niedriger ist der pH -Wert und desto größer ist dementsprechend die Neigung zum 45 Ausfallen. Man hat damit ein einfaches Mittel an der Hand, um die Polyphosphate hinsichtlich ihrer Eignung als Düngemittelkomponente für die erfindungsgemäßen Mischungen auszuwählen.

So wurde festgestellt, daß ein schwermetallhaltiges Polyphosphat mit einer Kettenlänge von etwa 10 Phosphoratomen und darüber und einem dementsprechenden pH -Wert einer wässrigen Lösung von 6,3 in konzentrierten Düngesalzlösungen amorphe Ausscheidungen bildet. Ein schwermetallhaltiges Polyphosphat im Sinne der Erfindung mit einem niedrigeren mittleren Kondensationsgrad von beispielsweise 8 zeigt hingegen 50 beim Auflösen in Wasser einen pH -Wert von etwa 8,4 und ergibt, gemischt mit den anderen Düngesalzen, beim Auflösen mit der kleinstmöglichen Menge Wasser, klar, beständige Lösungen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der festen Volldüngemittelmischungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Schwermetallverbindungen, vorzugsweise in Form von 55 Oxyden, Hydroxyden oder Salzen, in Phosphorsäure heiß löst, die Säure mit Soda od. dgl. Alkali neutralisiert, eindampft und durch Einstellung der Temperatur und Erhitzungsdauer in eine klare Alkali-Schwermetall-Polyphosphat-Schmelze überführt, die nach Abkühlen beim Auflösen in Wasser einen pH -Wert von 7,2 bis 8,8, vorzugsweise von 7,8 bis 8,4, ergibt, und hierauf die fein gemahlene Schmelze mit den weiteren, für das gewünschte NPK-Verhältnis erforderlichen Verbindungen und gegebenenfalls zusätzlichen Düng-

gesalzen, Vitaminen, Pflanzenhormonen und/oder nichtmetallischen Spurenelementen vermischt. Die Herstellung von Phosphaten, die beim Auflösen in Wasser einen pH -Wert über 8,8 ergeben, wie Pyro- oder Triphosphat, wird nicht über die Schmelze vorgenommen, sondern einfach in an sich bekannter Weise durch Erhitzen der entsprechenden Orthophosphate auf 300 bis 500°C auf diskontinuierlichem Wege oder in Dreh-
5 rohröfen, Sprühtrocknern oder Wirbelschichtöfen.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird der Schwermetallgehalt im Alkali-Schwermetall-Polyphosphat auf 0,1 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, berechnet als Schwermetalloxyd, eingestellt.

Die praktische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in relativ einfacher Weise dadurch
10 erfolgen, daß die Schwermetall-Polyphosphate in kleinen, innen beheizten Schmelzöfen, die z.B. gerollt werden können, diskontinuierlich hergestellt wurden, worauf das geschmolzene Phosphat in gekühlten Tassen erstarren gelassen wird. Nach dem Brechen und Feinvermahlen kann das Polyphosphat dann mit den andern Düngemittelkomponenten vermischt werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, ohne sie hierauf einzuschränken:

15 **Beispiel 1:** 5 g Schwermetalle (Gemisch aus Zink, Eisen, Mangan, Kupfer, Nickel, Kobalt usw.) in Form ihrer Oxyde, Carbonate oder Salze wurden in 375 g 75%iger Phosphorsäure heiß gelöst, 100 ml Wasser zugefügt und diese Lösung, die nicht unbedingt klar sein muß, wurde mit 148 g Soda neutralisiert. Nach dem Eindampfen der meistens grünblau gefärbten Dispersion wurde diese noch in flüssiger Form in eine Platinschale übergeführt und dort weiter eingedampft; sodann wurde die Temperatur allmählich erhöht und
20 zuletzt 1 h bei 800°C gehalten. Die Schmelze wurde auf eine gekühlte Stahlplatte ausgegossen. Die erstarrte Schmelze war grün, durchsichtig und glasartig. Der pH -Wert (gemessen in 1%iger Lösung) lag bei 6,2.

Die Schmelze wurde fein gemahlen und dann mit weiteren Polyphosphaten, Monoammonphosphat, stickstoff- und kalihaltigen Verbindungen vermischt, um das beabsichtigte NPK-Verhältnis zu erhalten. Eine daraus hergestellte zirka 40%ige Lösung war zunächst klar, schied jedoch beim Stehen bei +5°C nach einigen
25 Tagen einen amorphen Niederschlag aus.

Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung des in obiger Weise hergestellten Polyphosphats zeigte, daß nur geringe Mengen Oligophosphate, in der Hauptsache jedoch Polyphosphate, die am Startpunkt verblieben, gebildet worden waren, d.h. Polyphosphate mit einer Kettenlänge von über 10 P-Atomen.

Beispiel 2: 100 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyphosphats wurden mit 3 g Soda vermischt
30 und 1/2 h bei 800°C geschmolzen. Nach dem Abschrecken und Kühlen der Schmelze lag der pH -Wert einer 1%igen wässrigen Lösung bei 7,2. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte als Hauptmenge Polyphosphate mit einem mittleren Kondensationsgrad von 8 bis 10, jedoch auch größere Mengen von Oligophosphaten.

Durch Abmischung mit andern Düngesalzen und Auflösung in Wasser wurden zirka 40%ige Lösungen hergestellt und bei +5°C gelagert. Es zeigte sich, daß schon diese Lösungen mit relativ hochmolekularen Po-
35 lyphosphaten im wesentlichen klar blieben.

Beispiel 3: 100 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyphosphats wurden mit 14 g Soda vermischt und 1/2 h bei 800°C geschmolzen. Nach dem Abkühlen lag der pH -Wert einer 1%igen wässrigen Lösung bei
40 8,4. Das Dünnschichtchromatogramm entsprach dem eines Tetrapolyphosphats mit einem mittleren Kondensationsgrad von 6.

Bei der Abmischung mit andern Düngesalzen und Auflösung in Wasser entstand eine 40%ige Lösung, die bei Lagerung bei +5°C im Gegensatz zu dem gemäß Beispiel 1 erhaltenen Produkt keinem amorphen Nieder-
schlag abschied.

Beispiel 4: In einem Ansatzgefäß aus V4A-Stahl wurden 120 kg Phosphorsäure mit 54,5% P_2O_5 bei
45 60°C mit einem Gemisch von verschiedenen Metalloxyden und Salzen, entsprechend 1,9 kg Metalloxyden, z.B. 0,2 kg ZnO + 0,2 kg CuO + 0,77 kg Fe_2O_3 + 0,64 kg $MnCO_3$ + 0,5 kg $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + 0,25 kg MoO_3 , 15 min lang gerührt und dann allmählich mit 57 kg Soda verastet. Nach Abklingen der Hauptreaktion wurde das heiße Gemisch direkt in einen Schmelzofen gekippt. Der Schmelzofen glich einem etwa 3 m langen,
0,9 m Durchmesser aufweisenden Drehrohrföfen mit direkter Beheizung, der jedoch nur ein kurzes Rollen zuließ. Nach zweistündigem Erhitzen war eine klare Schmelze entstanden, die in eine mit kaltem Wasser
50 gekühlte Wanne ausgegossen wurde. Der pH -Wert einer 1%igen Lösung der erstarrten Schmelze lag bei 9,05. Ein daraus hergestelltes Düngemittelgemisch ergab eine 40%ige Lösung, aus der bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen keine amorphen Niederschläge abgeschieden wurden.

Beispiel 5: 18,8 kg Phosphorsäure 75%ig wurden mit 0,2 kg des im Beispiel 4 angeführten Metallsalze-
gemisches (entsprechend 1% Metalloxyde im Endprodukt) bei 60°C gerührt und dann mit 17 kg Soda neu-
55 tralisiert. Die Lauge wurde dann in V2A-Tassen eingedampft und bei 420°C 1 h calciniert. Das blaugrüne Produkt bestand zu 85% aus Pyro- und zu 15% aus Orthophosphat, hatte einen pH -Wert von 10,0 und löste sich in Wasser mit brauner Farbe. 1 Gew.-Teil dieses Produkts wurde mit 9 Gew.-Teilen Düngesalzen, entsprechend einem NPK-Wert von 8 - 6 - 8, vermischt. 40%ige Lösungen davon blieben auch bei +5°C klar.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Feste, klar wasserlösliche Volldüngemittelmischungen mit einem Gehalt an Spurenelementen und gegebenenfalls zusätzlichen Düngesalzen, Vitaminen, Pflanzenhormonen und/oder nichtmetallischen Spurenelementen, wobei die für den Dünger erforderlichen Schwermetall-Spurenelemente als Alkali-Schwermetall-Polyphosphate vorliegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkali-Schwermetall-Polyphosphate einen Kondensationsgrad von 2 bis etwa 10 und bei Auflösen in Wasser einen pH-Wert von 7,2 bis 10,2, vorzugsweise 7,8 bis 8,4, aufweisen.
2. Volldüngemittelmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallgehalt im Polyphosphat 0,1 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, berechnet als Schwermetalloxyd, beträgt.
- 10 3. Verfahren zur Herstellung der Volldüngemittelmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwermetallverbindungen, vorzugsweise in Form von Oxyden, Hydroxyden oder Salzen, in Phosphorsäure heiß löst, die Säure mit Soda od. dgl. neutralisiert, eindampft und durch Einstellung der Temperatur und Erhitzungsdauer in eine klare Alkali-Schwermetall-Polyphosphat-Schmelze überführt, die nach Abkühlen beim Auflösen in Wasser einen pH-Wert von 7,2 bis 8,8, vorzugsweise 7,8 bis 8,4, ergibt, und hierauf die fein gemahlene Schmelze mit den weiteren, für das gewünschte NPK-Verhältnis erforderlichen Verbindungen und gegebenenfalls zusätzlichen Düngesalzen, Vitaminen, Pflanzenhormonen und/oder nichtmetallischen Spurenelementen vermischt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallgehalt im Alkali-Schwermetall-Polyphosphat auf 0,1 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, berechnet als Schwermetalloxyd, eingestellt wird.
- 20